

54 REACTIVE, NON-POLLUTANT COMPOUND FOR THE COATING OF METALS,
WITH A VIEW TO PROTECTING THEM FROM CORROSION AND
FACILITATING THE MECHANICAL DEFORMATION THEREOF

57 The invention concerns a process for the preparation of metallic products which are intended to be fashioned by at least one mechanical operation of plastic deformation, such as wiredrawing, lamination, roller flattening, forging, pressing and the like, with no significant loss of substance, wherein a composition made, at least, of a film-forming binder, at least one additive reactive to the metal, at least one lubrication additive and at least one anti-corrosion additive, is applied directly – that is, with no prior treatment – to the metallic products. The invention also concerns a composition for the preparation of said metallic products, wherein said composition contains a film-forming binder, at least one additive reactive to the metal, at least one lubrication additive and at least one anti-corrosion additive.

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **99 05554**

(51) Int Cl⁷ : C 23 C 22/02, C 10 M 169/06, C 23 C 22/03, C 23 F 11/04 // (C 10 M 169/06, 125:02, 125:24, 137:00) (C 10 M 169/06, 125:02, 133:16, 153:00) (C 10 M 169/06, 125:18, 125:24, 137:00) (C 10 M 169/06, 125:18, 125:24, 137:00, 145:00) C 10 N 30:12, 40:24

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.04.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.11.00 Bulletin 00/44.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : POUYFAUCON JACQUES PIERRE — FR, BOUTEVIN BERNARD JEAN LEON — FR et HERVAUD YVES — FR.

(72) Inventeur(s) : POUYFAUCON JACQUES PIERRE, BOUTEVIN BERNARD JEAN LEON et HERVAUD YVES.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

(54) COMPOSE REACTIF NON POLLUANT POUR LE REVETEMENT DE METAUX, EN VUE DE LES PROTEGER DE LA CORROSION ET DE FACILITER LEUR DEFORMATION MECANIQUE.

(57) L'invention concerne un procédé de préparations de produits métalliques destinés à être façonnés par au moins une opération mécanique de déformation plastique telle que tréfilage, laminage, calandrage, forgeage, matriçage et analogue, sans retrait significatif de substance, qui est caractérisé en ce que l'on applique aux produits métalliques directement c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif de réactivité avec le métal, d'au moins un additif de lubrification et d'au moins un additif anticorrosion. L'invention concerne aussi une composition pour la préparation de ces produits métalliques qui est caractérisée en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif de réactivité avec le métal, au moins un additif de lubrification et au moins un additif anticorrosion.



Composé réactif non polluant pour le revêtement de métaux, en vue de les protéger de la corrosion et de faciliter leur déformation mécanique

Pour assurer une utilisation rationnelle des métaux et alliages et permettre la fabrication de pièces métalliques d'usage, il est nécessaire de procéder à des opérations de mise en forme, qui, selon la destination des pièces produites, pourront être réalisées, selon les techniques connues, essentiellement selon deux voies :

- Un usinage qui consiste à retirer de la matière d'une pièce brute, venue de fonderie, de moulage ou de prélèvement sur une pièce plus volumineuse, usinage opéré par tournage, fraisage, rabotage, filetage, taraudage, etc..

Toutes ces méthodes conduisent à un enlèvement de métal, parce qu'elles sont réalisées à l'aide d'outils de coupe, avec production de copeaux, c'est-à-dire de déchets.

- Un traitement mécanique, qui fait appel aux propriétés de plasticité, de déformabilité, que tous les matériaux métalliques présentent à des degrés divers, ce traitement étant réalisé par déformation d'une ébauche, qui n'exige pas d'enlèvement de métal et qui est conduite en une ou plusieurs opérations progressives de mise en forme.

La pièce subit des pressions élevées sur les parties déformées, pressions qui provoquent simultanément une élévation locale de température qui améliore l'aptitude à la déformation du métal mis en œuvre. On oblige ainsi la pièce à épouser les conformations désirées, au moyen d'outillages spécifiques, tels que filières, poinçons ou bien outils matriciels divers.

La technique de mise en forme non par usinage mais par déformation concerne les plus grandes quantités de métaux et alliages, pour la confection d'un nombre incalculable de pièces métalliques.

On peut citer, par exemple, les opérations de laminage, d'étirage, de tréfilage, d'extrusion, d'emboutissage, de forgeage, de frappe, etc. mais, quel que soit son type, il est toujours nécessaire de faciliter au mieux le travail effectué dans la zone d'interaction entre la pièce et l'outil, qu'il s'agisse de cylindres, dans le cas du laminage, de filières dans le cas de l'étirage ou du tréfilage, de poinçons dans le cas de l'emboutissage, de matrices dans le cas de la frappe.

Pour faciliter le travail, il faut disposer d'une interface pièce/outil de déformation, capable d'éliminer les risques de grippage, d'attachement de métal ou de soudures, étant donné les valeurs très importantes de pression et de température atteintes localement.

Il est donc nécessaire de refroidir l'outillage, bien que les températures atteintes soient fortement 5 conditionnées par la nature et l'adéquation du lubrifiant à la déformation.

Ce lubrifiant doit supporter, sans décomposition, des températures voisines de 400°C, résister à l'oxydation et posséder des qualités compatibles avec les pressions extrêmes auxquelles il est soumis, le travail s'effectuant toujours en régime de lubrification limite.

Il devra aussi améliorer la "glissance" entre le métal déformé et l'outil, ce qui se traduit par de 10 faibles valeurs des coefficients de friction statique et dynamique.

Si ces propriétés apparaissent comme étant le minimum exigible, il faut, en outre, que le lubrifiant soit conçu de telle manière qu'il adhère très fortement au métal à déformer, pour éviter le risque de rupture du film lubrifiant. On comprend, en effet, que si ce film lubrifiant était rompu 15 par endroits, cela conduirait à se retrouver dans des conditions de frottement métal sur métal, se traduisant par des attachements et par des soudures métal/outil, rendant l'opération impraticable.

Toutes ces propriétés réunies dans un lubrifiant destiné aux opérations de déformation plastique des métaux, permettraient la réalisation d'un travail dans des conditions de contraintes mécaniques, de pression, de glissement, de striction et de température, beaucoup moins pénalisantes que par les moyens actuellement connus. Cela devrait se traduire par une diminution 20 des contraintes de remise à niveau de déformabilité acceptable des métaux à traiter, particulièrement des fréquences de traitements de recuits ou d'hypertrempe. Il s'ensuivrait un bilan économique significativement plus satisfaisant.

Or, à ce jour, pour réaliser les opérations de déformation plastique des métaux et alliages et pour obtenir une adhérence satisfaisante des lubrifiants utilisés, on doit procéder à des traitements 25 chimiques des pièces à déformer, suivant une succession d'opérations distinctes.

Ces traitements conduisent à la formation d'un revêtement, dit de conversion, obtenu à partir de solutions acides telles que de phosphatation, ou d'oxalation dans le cas d'alliages inoxydables.

Les revêtements constitués par des phosphates, ou des oxalates métalliques, se présentent sous forme cristalline, bien adhérents, constituant un réseau cristallin à l'intérieur duquel les lubrifiants appliqués seront maintenus, par simple action physique, durant l'opération de déformation. On observe qu'en l'état, il n'y a pas de combinaison chimique entre le métal et le lubrifiant.

5 Ces traitements, quoique parfaitement maîtrisés, présentent un certain nombre d'inconvénients, principalement liés à leur impact sur l'environnement.

En cours d'application, il y a production de quantités très importantes d'effluents contaminés par des métaux lourds, par des phosphates, de nature acide, grands consommateurs d'eau et d'énergie.

10 Les solutions de traitement fortement acides occupent des volumes importants, de même qu'une emprise au sol non négligeable, avec de fortes contraintes de génie civil.

A titre d'exemple, on peut citer les documents suivants qui illustrent l'Etat de la Technique :

- GB 1 122 404 qui décrit des produits dont certains peuvent être considérés comme proches de ceux qui sont utilisés avec l'invention, mais qui ne prévoit pas la présence d'un liant filmogène et qui n'explicite aucune application évoquant de près ou de loin le problème de la déformation plastique des métaux.
- EP 0 704 465 qui décrit un produit anticorrosion ne contenant aucun composant lubrifiant et, à ce titre étranger à la présente invention qui concerne, précisément, une composition contenant des lubrifiants favorisant la déformation plastique des métaux.
- EP 0 278 029 qui décrit des produits anticorrosion contenant des aldéhydes et du formol dont l'usage est unanimement condamné en raison des pollutions qu'ils entraînent lors de leur application et alors de leur élimination. Ils sont donc à exclure absolument et ne se retrouvent jamais dans une composition conforme à l'invention.
- EP 0 376 591 qui décrit exclusivement l'usage de phosphates, alors que l'invention les considère comme insuffisants à eux seuls pour les applications visées, à savoir la déformation plastique des métaux. En effet, les phosphates possèdent un atome d'oxygène en position intermédiaire qui leur donne une instabilité à l'hydrolyse non souhaitable.

La présente invention permet la suppression de tous les moyens polluants, avec toutes leurs contraintes écologiques. Elle autorise la suppression des consommations d'eau et d'énergie nécessaires à l'application des procédés conventionnels.

Les traitements nouveaux sont appliqués à un seul poste de travail, en une seule opération et, en outre, le produit ainsi appliqué a une tenue irréprochable autorisant les traitements mécaniques les plus contraignants, y compris la forge à froid.

A cette fin, l'invention a pour objet un procédé de préparations de produits métalliques destinés à 5 être façonnés par au moins une opération mécanique de déformation plastique telle que tréfilage, laminage, calandrage, forgeage, matriçage et analogue, sans retrait significatif de substance, caractérisé en ce que l'on applique aux produits métalliques directement c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif de réactivité avec le métal, d'au moins un additif de lubrification et d'au moins un additif 10 anticorrosion.

Selon d'autres caractéristiques de ce procédé :

- les produits métalliques à traiter ayant une surface excessivement oxydée sans pourtant être calaminée, on les soumet à un brossage grossier devant ramener l'oxydation de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition ;
- 15 • les produits métalliques à traiter étant excessivement gras en surface, on les soumet à un nettoyage grossier devant ramener le gras de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition ;

L'invention a également pour objet une composition devant être appliquée sur des produits métalliques destinés à être façonnés par au moins une opération mécanique de déformation 20 plastique telle que tréfilage, laminage, calandrage, forgeage, matriçage et analogue, sans retrait significatif de substance, caractérisé en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif de réactivité avec le métal, au moins un additif de lubrification et au moins un additif anticorrosion.

Selon d'autres caractéristiques de cette composition :

- 25 • l'additif de réactivité est un phosphonate ou un phosphate dont les chaînes moléculaires sont soit hydrocarbonées, soit fluorées, soit chlorofluorées ;
- l'additif de réactivité est formé par au moins un composant sélectionné parmi :
 - ⇒ les acides phosphoniques et alkyl phosphoniques,
 - ⇒ les acides phosphoriques,
 - 30 ⇒ l'acide aminotriméthylène phosphonique,

⇒ l'acide 1- hydroxyéthylidène - 1 - 1 - diphosphonique,
⇒ l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique,
⇒ l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique,
⇒ l'acide di - éthylène triamine penteméthylène phosphonique ;

5 • elle comprend en outre un ou plusieurs additifs de pigmentation ;
 • elle comprend en outre un ou plusieurs produits mouillants ;
 • le liant est de nature organique, oligomère, polymère ou copolymère ;
 • le liant est de nature organo-métallique ;
 • le liant est de nature lubrifiante ;
10 • le liant est de type carboxylé tel qu'un copolymère anhydride maléique et vinyléther, styrène ou allyléther ;
 • le liant est de type phosphoné ;
 • le liant est non réactif mais a une structure apte à recevoir au moins un additif lubrifiant ;
 • le liant est de type butyral vinylique ;
15 • le liant est un copolymère styrène - butadiène ;
 • le liant est un copolymère acéto - chlorure de vinyle ;
 • le liant est un copolymère acrylonitrile - butadiène ;
 • le liant est un copolymère styrène - acrylique ;
 • le liant est une cire ;
20 • l'additif de lubrification est formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :
 ⇒ graphite,
 ⇒ polyfluorure de carbone $(CF_x)_n$, avec $x \leq 1$
 ⇒ triphényl phosphoro thionate alkylé,
 ⇒ triphényl phosphoro thionate,
25 ⇒ di - alkyl phosphites,
 ⇒ tri - aryl phosphites,
 ⇒ trifluorure de cérium (CeF_3) ,
 ⇒ alkylxanthates de molybdène,

⇒ sels d'ammonium alkyl substitués de l'acide tétrathiomolybdique $(RNH_3)_2 \cdot MoS_4$.

5 • un additif de pigmentation au moins est de type réactif tel que phosphonate, molybdate et analogue ;

10 • un additif de pigmentation au moins est de type non réactif opacifiant ;

15 • un produit mouillant est formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :
 ⇒ alkyl et aryl phosphonates éthoxyrés,
 ⇒ dérivés fluorocarbonés,
 ⇒ sulfonate d'ammonium perfluoroalkylé,
 ⇒ sulfonate de potassium perfluoroalkylé,
 ⇒ sulfonate d'amino alcool perfluoroalkylé,
 ⇒ acrylate perfluoroalkylé.

15 L'invention sera mieux comprise par la description détaillée ci-après et par le dessin annexé qui ne sont donnés qu'à titre d'exemple indicatif et non limitatif.

La figure 1 est une courbe qui illustre

Le liant est dans tous les cas, de nature organique, oligomère, polymère ou copolymère, ou de nature organométallique.

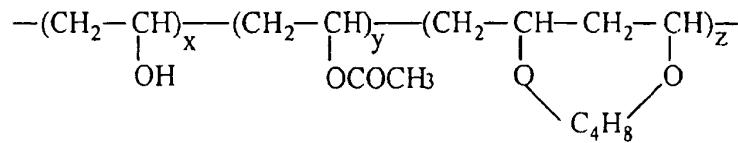
Il peut être intrinsèquement lubrifiant ou bien être un support pour des lubrifiants de nature thermoplastique aptes à subir et à accompagner une opération de déformation tout le temps de l'application de celle-ci, et sans rupture du revêtement.

Parmi les diverses familles de liants, on peut opter pour :

1 - Les liants non réactifs

- Butyrals vinyliques.

25 Dans le commerce, on trouve de tels produits sous les noms déposés de " RHOVINALS B " (provenant de la société RHONE-POULENC), " MOWITALS " (provenant de la société HOECHST), " BUTVAR " (provenant de la société MONSANTO) et qui ont pour formule générale :



avec $x = 12$ à 20% $y = 1$ à 3% $z = 75$ à 86%

5 • Copolymères styrène-butadiène :

Un produit de ce type est connu dans le commerce sous le nom déposé de " EUROPREN SOL 7172 " de la société ENITECH.

10 • Copolymères acéto-chlorures de vinyle :

De tels produits sont connus dans le commerce sous les noms déposés de " VINYLITES ", " VYHH ", " VYLF ", " VYNS ", " VYNW ", " VYDR ", " VVNY " de la société UNION CARBIDE.

15 • Copolymères acrylonitrile-butadiène :

Produit de marque " HYCAR " de la société GOODRICH.

20 • Copolymères styrène-acrylique :

Produit du commerce connu sous le nom déposé de " NEOCRYL B880 ", ou " NEOCRYL B1000 " de la société ZENECA

25 • Cires :

d'origine naturelle (d'abeilles, de carnauba, etc.)

d'origine fossile (de MONTAN)

d'origine pétrolière (paraffines, micro cristallines, etc.)

de synthèse (amides de haut poids moléculaire : " ERUCAMIDE ", " OLEYLAMIDE ", " STEARYLAMIDE ") ou " CIRE AMIDE C " ou " CRODA " de la société HOECHST cires modifiées (chlorés de marque " CERECLOR " de la société IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES).

2 - Les liants réactifs carboxylés

- Copolymères vinyléther-anhydride maléïque

5 par exemple le produit nommé " GANTREZ " de la société ISP.

- Copolymères styrène-anhydride maléïque

Par exemple, le produit nommé " SMA " de la société ATOCHEM.

10 • Copolymères allyle éther-anhydride maléïque

Tel que le produit connu dans le commerce sous le nom déposé de MALIALIM de la société NIPPON OIL and FATS CO.

3 - Les liants réactifs phosphonés obtenus par les méthodes suivantes :

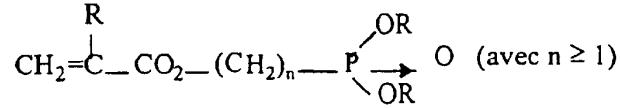
15

a) Copolymérisation d'un monomère phosphoné avec un monomère tel que VDF, chlorure de vinylidène, etc..

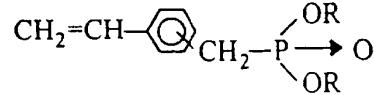
Pour une telle copolymérisation, on utilise les monomères très réactifs par copolymérisation radicalaire, respectivement :

20

- acryliques :

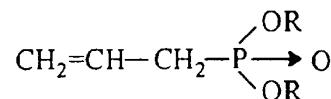


- styréniques :

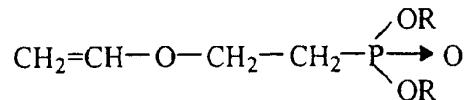


25

- allyliques :



- vinyliques :

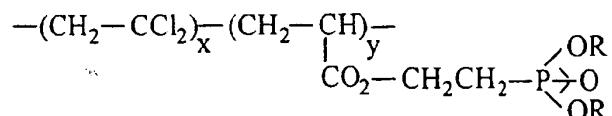


5

décrite dans les publications de B. HAMOUI et coll. *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, 176, 1865 et B. HAMOUI et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 52, 449.

Ont également été préparés des copolymères de chlorure de vinylidène, avec des acrylates phosphonés par polymérisation radicalaire, de formule :

10



$\text{R} = \text{H, CH}_3$

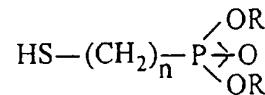
15 b) Modification chimique de polymères du commerce, par des réactifs phosphonés selon plusieurs méthodes :

20 b-1) Ozonisation du polymère, suivie du greffage des acrylates ou styréniques phosphonés. Par exemple : greffage de polyfluorure de vinylidène par des acrylates phosphonés, selon la méthode enseignée par le brevet belge n° 0940088 du 28.09.94 au nom de COCKERILL-SAMBRE.

La même méthode peut être appliquée à des polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) et à diverses cires de ces polymères pour obtenir des lubrifiants réactifs.

25 b-2) Modification de polyoléfines comptant des groupes insaturés (polyéthylène, polypropylène et PIB) et polydiènes, ou de copolymères les contenant, par des

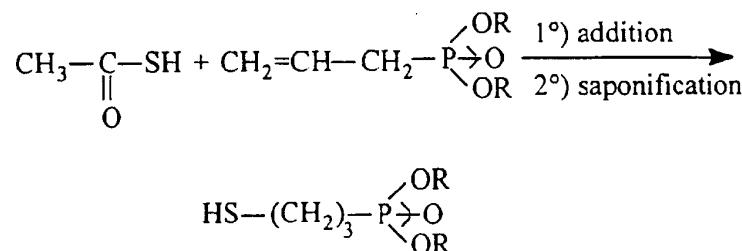
mercaptans phosphonés ; ainsi, à partir de copolymères styrène-butadiène, on réalise l'addition photochimique ou thermoamorcée mercaptan tel que :



5

 $n = 2,3$

préparés par la méthode suivante, par exemple :



10

- la même méthode a été appliquée à la modification des polybutadiènes hydroxy téléchéliques de la société ATOCHEM et carboxy téléchéliques de la société GOODRICH.

b-3) A partir de silicones

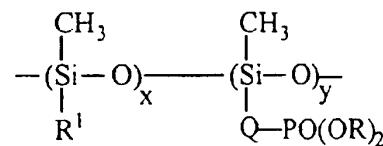
15

Les silicones fluorés ou non, peuvent être modifiés à partir des groupements SiH et Si-CH=CH₂ présents dans les chaînes de silicones.

20

- sur les groupements Si - CH = CH₂ on peut greffer, soit des thiols phosphonés, soit des hydrogénophosphonates de dialkyle (HPO(OR)₂ R = alkyl).
- sur les groupements SiH on peut greffer les allylphosphonates précédents.

Les produits présentent les structures suivantes :



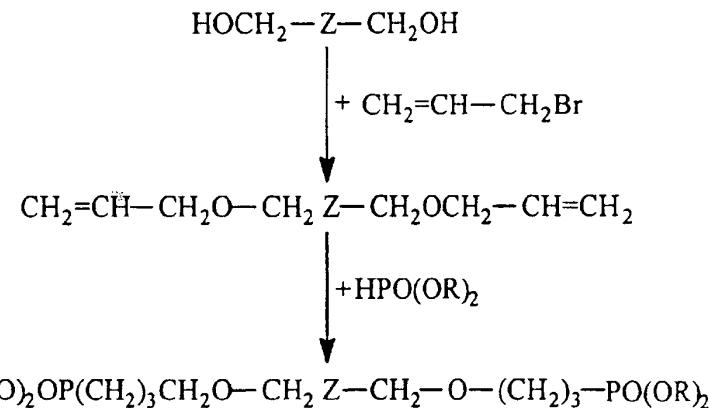
$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{R}_f$

$\text{Q} = (\text{CH}_2)_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{-S-C}_3\text{H}_6$

5

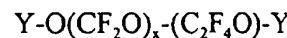
b-4) A partir de polyéthers fluorés

Les huiles de marque "FOMBLIN Z" de la société AUSIMONT qui possèdent des fonctions alcools en extrémités de chaînes peuvent être modifiées comme suit :



10

Finalement on obtient des composés du type :

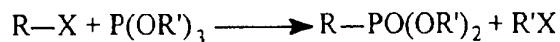


15

avec $\text{Y} = -\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{PO}(\text{OR})_2$

20

b-5) A partir de polymères partiellement halogénés, notamment chlorés, des réactions de phosphonation peuvent s'effectuer selon la méthode d'ARBUZOV :



R = Chaîne polymère

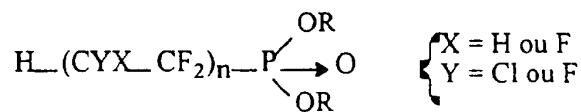
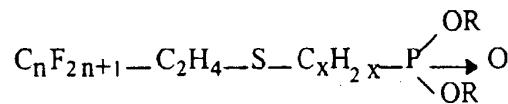
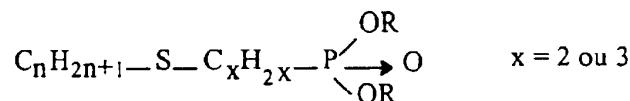
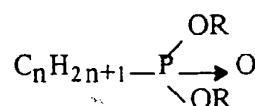
5

R' = alkyl

X = Cl, Br

L'application de cette réaction sur des dérivés paraffiniques chlorés permet d'accéder à des additifs lubrifiants réactifs dont les chaînes liées aux groupements réactifs, eux-mêmes 10 représentés par deux types, phosphonates et phosphates, sont soit hydrocarbonées, soit fluorées, soit chlorofluorées.

En ce qui concerne les phosphonates, on trouve :

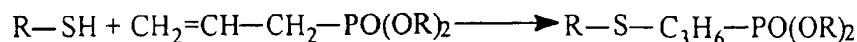


15

polyéthers perfluorés modifiés par des groupements phosphoniques
les paraffines chlorées phosphonées

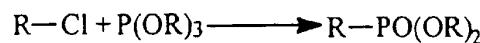
Ces produits sont obtenus :

* soit par addition des thiols correspondants sur des oléfines fluorées :

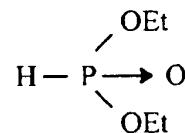


5

* soit par action de $P(OR)_3$ sur des halogénures d'alkyles :

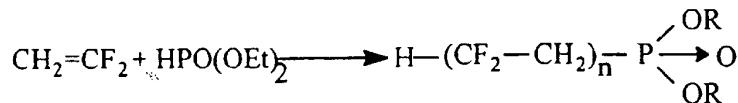


* soit par addition sur des doubles liaisons de :

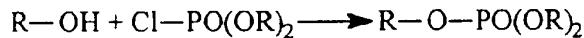


10

* soit par oligomérisation des oléfines fluorées :



En ce qui concerne les phosphates, la synthèse est réalisée à partir des alcools correspondants sur des dérivés phosphonés tels que $POCl_3$, $Cl-PO(OR)_2$, etc.

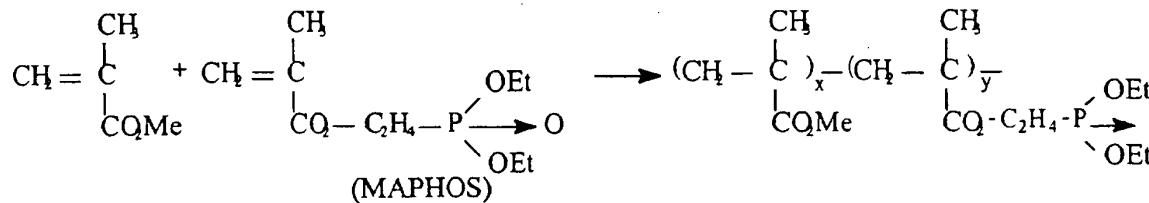


Comme additifs réactifs, utilisables dans le cas de formulations à base de liants non réactifs, on retient également les acides phosphoniques, alkyl phosphoniques, acides phosphoriques, acide aminotriméthylène phosphonique, acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique, acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique, acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique, di-éthylène triamine pentaméthylène phosphonique.

Conformément à la présente invention, on procède de la manière suivante à la synthèse des produits :

1) L'acide phosphonique fluoré, $C_8F_{17}C_2H_4SC_3H_6PO(OH)_2$, et ses origines sont décrits dans la publication "Synthesis of new phosphonic derivatives with fluorinated chains", par C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat et A. Manséri, dans Journal of Fluorine Chemistry 76 (1996) 193-200.

5 2) Pour le copolymère MMA/MAPHOS 5050 de formule :



Les monomères phosphonés ci-dessus sont décrits dans la thèse BACHAR HAMOUI " Synthèse

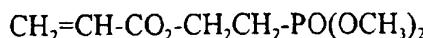
de nouveaux monomères phosphonés. Télomérisation et Applications ". Diplôme de Doctorat -

10 MONTPELIER - 24 Septembre 1991, ainsi que dans la publication : " Synthesis, Polymerisations
of monomers bearing phosphonated group ". Part 1 - Applications on Acrylates and
Methacrylates. B.BOUTEVIN - B.HAMOUI - J.P.PARISI. Journal of Applied Polymers Science
1994, 52, 449.

L'analyse RMN du proton permet de déterminer les teneurs en MAPHOS $\frac{(y)}{(x + y)}$ qui sont

15 comprises entre 2 et 50 %.

3) Une cire de polyéthylène modifiée par greffage d'un acrylate phosphoné de masse molaire voisine de 3000 et dont la fusion se situe à 90°C, est soumise à l'action de l'ozone dans un réacteur à lit fluidisé à température ambiante pendant 2 heures. Après réaction, on introduit 20 100g dans un rhéomètre de type BRABENDER, avec 10g d'un acrylate phosphoné (MAPHOS) de formule :



à la température de 90°C pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est lavé sur fritté par de l'acétone. On récupère 105g de polymère que l'on dissout dans du xylène à 100°C et auxquels on

ajoute 10g de bromotriméthylsilane. Enfin, après refroidissement, on ajoute 10g de méthanol avant de précipiter le polymère dans du THF. Le dosage acido-basique par de la soude N/10 donne une masse équivalente de 1830.

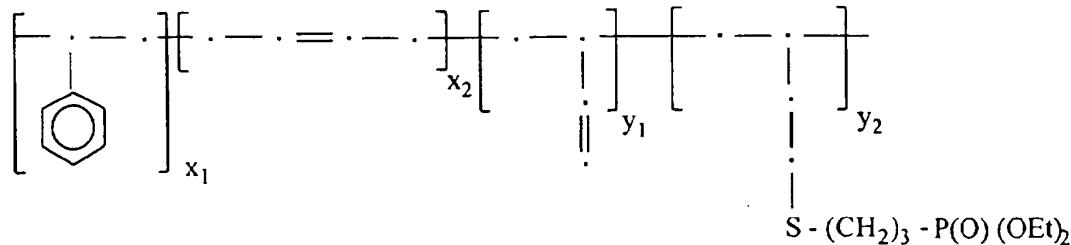
5 4) Une cire de polyéthylène chlorée modifiée par phosphonation. Dans du xylène porté au reflux, on dissout 100g de cire connue dans le commerce sous le nom déposé de "55T CERECLOR" de la société Imperial Chemical Industries. On ajoute goutte à goutte 25g de phosphites de triéthyle $P(OEt)_3$, et l'on condense le bromure d'éthyle qui se forme. Après précipitation dans le THF et séchage du polymère, l'analyse élémentaire donne Cl = 44,6 %; P = 10 4,1 %.

5) Un copolymère styrène/butadiène modifié par un thiol phosphoné.

Dans un ballon de 3 litres, on introduit 10g du produit connu dans le commerce sous le nom déposé de "FINAPREN 502", 2,76g de thiol phosphoné, 0,1g de benzophénone, solubilisés dans 700 ml de THF. On dégaze la solution pendant 15 minutes à l'azote et l'on irradie le mélange réactionnel au moyen d'un rayonnement ultraviolet pendant 24 heures.

On constate que la solution a formé un gel que l'on résolubilise dans un volume total de THF de 2,5 litres. En fin de réaction, on concentre la solution à 700 ml et on précipite dans 4 litres de méthanol. On filtre, on rince et on sèche sous vide le précipité blanc recueilli. On isole 20 ainsi le copolymère greffé sous la forme d'une gomme élastique.

L'analyse RMN¹H ($CDCl_3$) démontre la structure du produit :



25 Quant à l'analyse élémentaire, elle donne le pourcentage de phosphore du copolymère greffé. Dans ce cas, il est de 2 %. Le rendement de greffage est donc de 50 %.

6) Un copolymère fluorure de vinylidène/allylphosphonate de diéthyle.

Dans un réacteur en Hastelloy de type PARR, on introduit 50ml d'acétonitrile, 1g de peroxyde de ditertiobutyle ($6,94 \cdot 10^{-3}$ mole), 12,3g d'allylphosphonate de diéthyle ($6,94 \cdot 10^{-2}$ mole) et 35g de fluorure de vinylidène (0,625 mole). Le mélange est chauffé sous agitation à 140°C pendant 10 heures. Après évaporation et purification du produit brut réactionnel, on obtient 21,3g de copolymère dont on vérifie par analyse élémentaire et par RMN qu'il a la composition molaire 84/16 (VF₂/allylphosphonate).

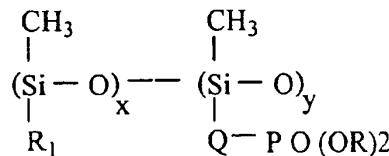
10 7) Du polyfluorure de vinylidène gressé par un acrylate phosphoné est obtenu par synthèse de type connue en soi, par exemple comme cela est décrit dans le brevet EP 0 704 465.

8) Des silicones phosphonées

Les silicones (fluorées ou non) peuvent être modifiées à partir des groupements SiH et Si(CH=CH₂) Si(V) que l'on peut introduire dans les chaînes :

15 - sur les groupements SiH, on peut greffer des allylphosphonates de dialkyles
 - sur les groupements Si(V), on peut greffer soit des thiols phosphonés, soit des hydrogénophosphonates de dialkyle H PO (OR)₂.

Les produits ont les structures suivantes :



20

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{R}_f$

$\text{R} = \text{H}$, CH_3 ou C_2H_5

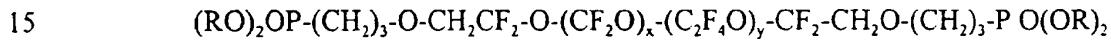
$\text{Q} = (\text{CH}_2)_3$ ou C_2H_4 ou $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{S} - \text{C}_3\text{H}_6$

25

Par exemple, à 100 ml de THF, on ajoute 60g de polysiloxane de masse molaire en nombre voisin de 6000 contenant 5% en mole d'unités hydrogénométhylsiloxane, 9g d'allylphosphonate de diéthyle et quelques gouttes de réactif de SPEIER (H_2PtCl_6 dans l'isopropanol). Le mélange est porté à reflux pendant environ quatre heures, c'est-à-dire jusqu'à 5 ce que le mélange prenne la couleur noire. Après précipitation dans du méthanol, on recueille 67g de produit huileux dont on vérifie en IR et en RMN l'absence de liaison SiH. Dissous dans du THF, le produit est traité par du bromotriméthylsilane, puis par du méthanol. Le produit final est de l'acide phosphonique dosé par la soude et son poids équivalent est de 850.

10 9) Des huiles fluoro-phosphonées

A partir d'huiles fluorées telles que celles connues dans le commerce sous le nom déposé de "FOMBLIN Z" de la société Ausimont, fonctionnalisées par des groupements alcools, on peut réaliser l'allylation par le bromure d'allyle des extrémités de chaînes. Ensuite, l'addition d'hydrogénophosphonates de dialkyle $HPO(OR)_2$ a des composés de structure suivante :



Par exemple, à 27g de l'huile fluorée connue dans le commerce sous le nom déposé de "FOMBLIN Z", qui est un polyéther perfluoré diol de masse molaire 2700 dissous dans 200ml de 112 trichlorotrifluoroéthane, on ajoute une solution de bromure d'allyle (5g) dans du THF (10ml). Puis, goutte à goutte, on ajoute 10ml de THF contenant 2g de soude. On porte à reflux pendant 10 heures et, après neutralisation et lavage à l'eau, on évapore les solvants pour recueillir environ 28g d'un produit soluble uniquement dans le trichlorotrifluoroéthane.

20 A cette nouvelle solution, on ajoute 4g d'hydrogénophosphonate de diéthyle avec 150mg de percarbonate de cyclohexyle et on porte au reflux (48°C) pendant 4 heures. Le mélange est concentré et on distille l'excès d'hydrogénophosphonate de diéthyle. Après traitement par du bromotriméthyl silane, puis par du méthanol, le polyéther fluoré $\alpha\omega$ phosphoné est transformé en un $\alpha\omega$ diacide phosphonique.

25 Les exemples de formulations suivants illustrent l'invention. Ils sont répartis en trois classes :

A - LIANTS ET FILMOGENES NON REACTIFS

Dans ce qui suit, le butyral polyvinyle est le produit du commerce connus sous le nom déposé de " MOWITAL B 60 HH " de la société HOECHST, l'alcool polyvinyle I_s = 120 est celui connus dans le commerce sous le nom de " MOWIOL 96-88 " de la société HOECHST. Les 5 autres produits spécifiques ont été décrits précédemment.

EXEMPLE 1 :

	Butyral polyvinyle	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
10	Acide phosphorique 75%	4.0
	Acide tridécyphosphorique	4.0
	Acétate de butyle	<u>72.0</u>
		100.0

EXEMPLE 2 :

	Butyral polyvinyle	15.0
	Polyfluorure de carbone	3.0
	Acide phosphorique 75%	4.0
	Acide tridécyphosphorique	4.0
20	Acétate de butyle	<u>74.0</u>
		100.0

EXEMPLE 3 :

	Butyral polyvinyle	15.0
25	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Acide phosphorique 75%	4.0
	Phosphonate de dodécyle	5.0
	Acétate de butyle	<u>71.0</u>
		100.0

EXEMPLE 4 :

	Butyral polyvinyle	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Acide phosphorique 75%	4.0
5	Acide phosphonique fluoré :	
	$C_8F_{17}-C_2H_4 - S - C_3H_6 PO(OH)_2^*$	5.0
	Acétate de butyle	<u>71.0</u>
		100.0

10 EXEMPLE 5 (produit pulvérulent) :

	Cire amide C (HOECHST)	75.0
	Copolymère MMA/MAPHOS 50/50	10.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	10.0
	Stéréate de calcium	<u>5.0</u>
15		100.0

EXEMPLE 6 :

	Cire amide micronisée	15.0
	Copolymère MMA/MAPHOS 50/50	10.0
20	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Mono palmitate de sorbitan 20 OE	5.0
	Alcool polyvinyle 1g : 120	5.0
	Eau	<u>60.0</u>
		100.0

25

* "Synthesis of new Phosphonic derivatives with fluorinated chains".

C.BRONDINO, B.BOUTEVIN, Y.HERVAUD, N.DELAPRAT, A.MANSERI, Journal of Fluorine Chemistry 1996, 76. 193.

30

EXEMPLE 7 :

	Huile de colza soufflée S100 ≤ 18	
	Polymère végétal (ROBBE)	34.0
	Paraffine chlorée E5G (ICI)	54.0
5	Graphite K6 (LONZA)	5.0
	DEQUEST 2010 (MONSANTO)	8.0
	Naphténate de plomb	<u>2.0</u>
		100.0

10

B - LIANTS ET FILMOGENES REACTIFS CARBOXYLESEXEMPLE 8 :

15	Copolymère anhydride maléique méthyl vinyl éther MM ≈ 40.600 (ISP)	10.0
	Polyfluorure de carbone	3.0
	Acide phosphorique 75%	4.0
	Acide stéaryl phosphonique	5.0
	Méthyl éthyl cétone	<u>78.0</u>
20		100.0

EXEMPLE 9 :

25	Copolymère anhydride maléique méthyl vinyl éther MM ≈ 40.600 (ISP)	10.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Acide phosphorique 75%	4.0
	Acide tridécyl phosphorique	4.0
	Nonyl phénol 80E	2.0
	Eau	<u>75.0</u>
		100.0

30

EXEMPLE 10 :

	Copolymère styrène acrylique B880 (ZENECA) MM ≈ 90.000 Tg°C 52	20.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	8.0
5	Acide tridecyl phosphorique	8.0
	Triphényl phosphoro-thionate	2.0
	White Spirit	<u>62.0</u>
10		100.0

C - LIANTS ET FILMOGENES REACTIFS PHOSPHORESEXEMPLE 11 :

15	Cire de polyéthylène greffé/acrylate phosphoné	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Triarylphosphite (IRGAPHOS TNPP) (CIBA)	2.0
	“ SOLVESSO 100 ”	<u>78.0</u>
		100.0

20

EXEMPLE 12 :

	Cire de polyéthylène chlorée modifiée par phosphonation	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
25	Triarylphosphite (IRGAPHOS TNPP) (CIBA)	2.0
	“ SOLVESSO 100 ”	<u>78.0</u>
		100.0

30

EXEMPLE 13 :

	Copolymère styrène-butadiène/modifié	
	thiol phosphoné	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
5	Trifluorure de cérium	3.0
	Acide tridécylique phosphorique	3.0
	Acétate de butyle	24.0
	“ SOLVESSO 100 ”	<u>50.0</u>
		100.0

10

EXEMPLE 14 :

	Copolymère VDF/allylphosphonate	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Acide tridécylique phosphorique	5.0
15	Isphorone	55.0
	N-méthyl pyrrolidone	<u>20.0</u>
		100.0

20 EXEMPLE 15 :

	Copolymère styrène-butadiène/modifié	
	thiol phosphoné	15.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	5.0
	Trifluorure de cérium	3.0
25	SOLVESSO 100	<u>77.0</u>
		100.0

30

EXEMPLE 16 (produit pulvérulent) :

	Polyfluorure de vinylidène greffé	
	acrylate phosphoné	75.0
	Graphite KS 6 (LONZA)	15.0
5	Cire amide C	<u>10.0</u>
		100.0

EXEMPLE 17 (produit pulvérulent) :

	Exemple 16	90 - 95
10	Pigments (D)	5 - 10

Les pigments D peuvent être constitués de pigments réactifs du type connu dans le commerce sous le nom déposé de "HEUCOPHOS" de la société HEUBACH et qui se déclinent en :

- 15 "ZCP" - orthophosphate de zinc, calcium, strontium modifié
- "ZPA" - orthophosphate de zinc, aluminium modifié
- "ZPO" - orthophosphate de zinc, basique, modifié organique
- "ZMP" - orthophosphate basique de zinc, molybdène, modifié
- "ZPZ" - orthophosphate basique de zinc, modifié organique
- "ZBZ" - phosphate, silicate de zinc, aluminium hydraté, modifié
- 20 "Z-APP" - polyphosphate de zinc, calcium, aluminium, strontium, modifié, etc.

(D) - comporteront également des pigments opacifiants, pouvant procurer les teintes finales de revêtements recherchées

- 25 L'ensemble est adapté plus particulièrement à l'obtention de revêtements réalisés par co-extrusion.

30

D - ADDITIFS DE LUBRIFICATION

- graphite
- polyfluorure de carbone (CF_x)_n avec n = 1
- triphényl phosphoro thionate alkylé
- 5 - triphényl phosphoro thionate
- di-alkyl phosphites
- tri aryl phosphites
- trifluorure de cérium (CeF₃)
- alkylxanthates de molybdène
- 10 - sels d'ammonium alkyl substitués de l'acide tétrathiomolybdique (RNH₃)₂ - MoS₄).

E - TENSIO-ACTIFS

- 15 - alkyl et aryl phosphonates éthoxylés
- dérivés fluorocarbonés
- sulfonate d'ammonium perfluoroalkylé
- sulfonate de potassium perfluoroalkylé
- sulfonate d'amino alcool perfluoroalkylé
- 20 - acrylate perfluoroalkylé

F - PIGMENTS

- réactifs, de type phosphonates, molybdates, etc.
- 25 - non réactifs, opacifiants
- charges

Ces produits sont connus de l'Homme de Métier.

Des essais ont permis de constater qu'un composé conforme à l'invention donne des résultats particulièrement avantageux du fait de la simplicité d'application qui ne nécessite pas les nombreux traitements préalables qu'exige la technique actuellement connue.

Ainsi, un essai de tréfilage de fil machine de nuance 100C6 Ø 5.5 globulisé décalaminé par 5 grevillage a été effectué en déposant en continu un composé conforme à l'Exemple 1 ci-dessus pour la première passe seulement et avec huilage en continu pour chaque passe de tréfilage, jusqu'à la casse du fil qui est intervenue à la treizième passe après une réduction totale de 84,5 %, selon le tableau suivant :

PASSE N°	∅ Fil (mm)	∅ Filière (mm)	% de réduction	Vitesse linéaire (m/min.)	Remarques
1	5.5	5.3	7	10	
2	5.3	4.88	15	60	
3	4.88	4.5	15	130	
4	4.5	4.15	15	159	
5	4.15	3.84	14	180	
6	3.84	3.54	15	200	
7	3.54	3.23	17	220	
8	3.23	3	14	240	
9	3	2.74	19	260	
10	2.74	2.56	13	276	
11	2.56	2.36	15	300	
12	2.36	2.16	16	330	
13	2.16	2	14	350	Casse

10

Taux de réduction total : 84,5%

Il faut rappeler qu'avec la méthode actuelle de tréfilage d'un fil après phosphatation, outre les traitements préalables déjà rappelés plus haut, il faut prévoir un apport de savon lors de chaque 15 passe alors que l'utilisation d'un composé selon l'invention élimine à la fois les traitements préalables et quelque apport que ce soit lors du tréfilage.

D'autres essais ont été conduits pour le filage direct sur presse hydraulique en mesurant l'effort appliqué et le déplacement en millimètres pour obtenir un taux de réduction des lopins de 60 %.

Sur la figure 1, on voit les courbes qui résultent de tels essais effectués sur des lopins phosphatés Zn avec du stéarate de sodium, la valeur de l'effort appliqué en tonnes étant portée en abscisses et le déplacement en millimètres étant porté en ordonnées.

Les courbes diffèrent quelque peu selon que le lopin correspondant est tourné, grenaillé, rectifié, 5 sablé, huilé, etc.

La figure 2 représente les résultats obtenus avec un composé conforme à l'invention appliqué à quatre lopins respectivement sablé, rectifié, grenaillé et tourné. On constate que ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de la figure 1, étant rappelé que les lopins de la figure 1 ont dû subir tous les traitements préalables habituels alors que ceux de la figure 2 ont simplement été 10 revêtus d'un composé conforme à l'invention dilué à 70 % dans de l'huile.

L'invention conduit donc à un procédé et à des produits particulièrement performants et exceptionnellement utiles à la protection de l'environnement, par la suppression totale qu'ils permettent des traitements lourdement polluants.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparations de produits métalliques destinés à être façonnés par au moins une opération mécanique de déformation plastique telle que tréfilage, laminage, calandrage, forgeage, matriçage et analogue, sans retrait significatif de substance, caractérisé en ce que 5 l'on applique aux produits métalliques directement c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif de réactivité avec le métal, d'au moins un additif de lubrification et d'au moins un additif anticorrosion.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits métalliques à traiter 10 ayant une surface excessivement oxydée sans pourtant être calaminée, on les soumet à un brossage grossier devant ramener l'oxydation de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits métalliques à traiter étant excessivement gras en surface, on les soumet à un nettoyage grossier devant ramener 15 le gras de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition.
4. Composition pour la préparation de produits métalliques destinés à être façonnés par au moins une opération mécanique de déformation plastique telle que tréfilage, laminage, calandrage, forgeage, matriçage et analogue, sans retrait significatif de substance, 20 caractérisée en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif de réactivité avec le métal, au moins un additif de lubrification et au moins un additif anticorrosion.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'additif de réactivité est un phosphonate ou un phosphate dont les chaînes moléculaires sont soit hydrocarbonées, soit fluorées, soit chlorofluorées.
- 25 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'additif de réactivité est formé par au moins un composant sélectionné parmi :
 - ⇒ les acides phosphoniques et alkyl phosphoniques,
 - ⇒ les acides phosphoriques,
 - ⇒ l'acide aminotriméthylène phosphonique,

⇒ l'acide 1- hydroxyéthylidène - 1 - 1 - diphosphonique,
⇒ l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique,
⇒ l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique,
⇒ l'acide di - éthylène triamine penteméthylène phosphonique.

5 7. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs additifs de pigmentation.

8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs produits mouillants.

9. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le liant est de nature
10 organique, oligomère, polymère ou copolymère.

10. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le liant est de nature organo-
métallique

11. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le liant est de nature
lubrifiante.

15 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le liant est de type carboxylé
tel qu'un copolymère anhydride maléique et vinyléther, styrène ou allyléther.

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le liant est de type
phosphoné.

14. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le liant est non réactif mais a
une structure apte à recevoir au moins un additif lubrifiant.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est de type butyral
vinyle.

16. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est un copolymère
styrène - butadiène.

25 17. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est un copolymère
acéto - chlorure de vinyle.

18. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est un copolymère
acrylonitrile - butadiène.

19. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est un copolymère
30 styrène - acrylique.

20. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liant est une cire.

21. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'additif de lubrification est formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :

- ⇒ graphite,
- ⇒ polyfluorure de carbone $(CF_x)_n$ avec $x \leq 1$,
- 5 ⇒ triphényl phosphoro thionate alkylé,
- ⇒ triphényl phosphoro thionate,
- ⇒ di - alkyl phosphites,
- ⇒ tri - aryl phosphites,
- ⇒ trifluorure de cérium (CeF_3) ,
- 10 ⇒ alkylxanthates de molybdène,
- ⇒ sels d'ammonium alkyl substitués de l'acide tétrahiomolybdique $(RNH_3)_2 - MoS_4$.

22. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'un additif de pigmentation au moins est de type réactif tel que phosphonate, molybdate et analogue.

23. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'un additif de pigmentation au moins est de type non réactif opacifiant.

24. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'un produit mouillant est formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :

- ⇒ alkyl et aryl phosphonates éthoxylés,
- ⇒ dérivés fluorocarbonés,
- 20 ⇒ sulfonate d'ammonium perfluoroalkylé,
- ⇒ sulfonate de potassium perfluoroalkylé,
- ⇒ sulfonate d'amino alcool perfluoroalkylé,
- ⇒ acrylate perfluoroalkylé

25

1/1

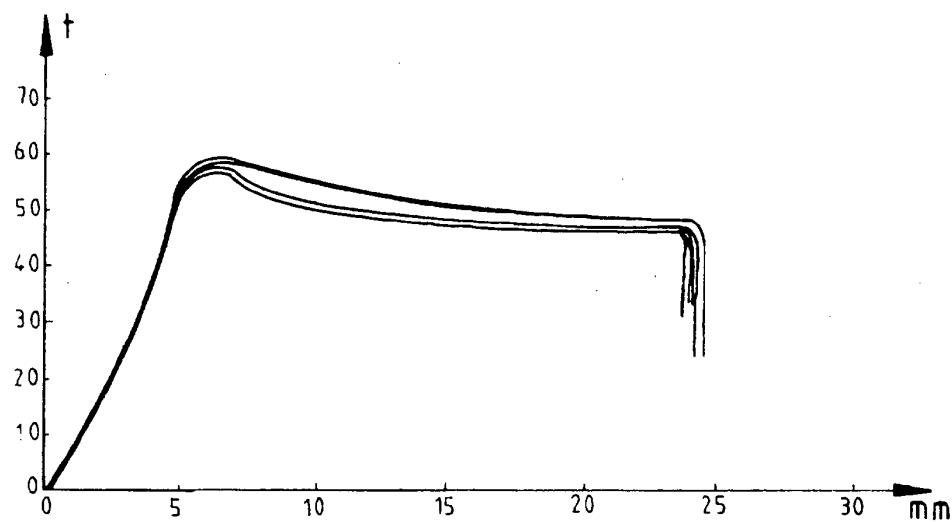


FIG. 1

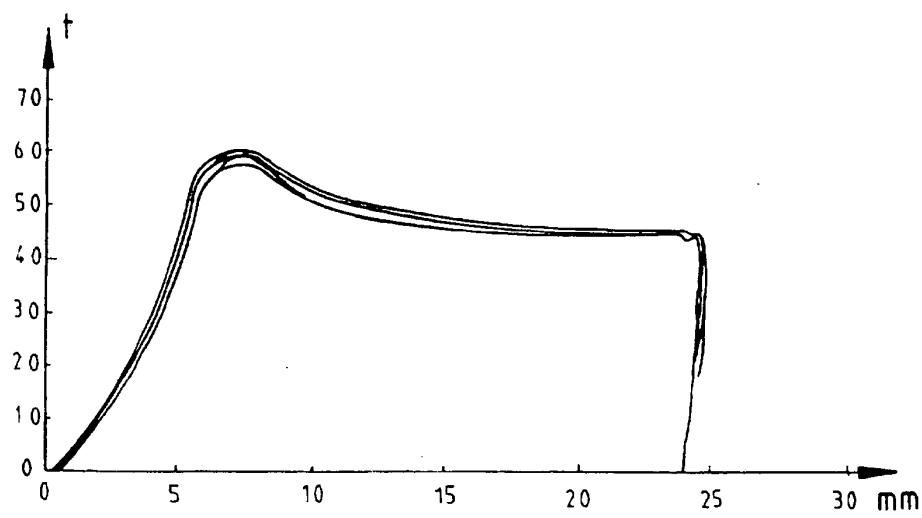


FIG. 2